Process and apparatus for desulphating of NOx-traps for DI-Diesel engines

Patent number:

DE19731623

Publication date:

1999-01-28

Inventor:

POTT EKKEHARD (DE); KOENIG AXEL DR (DE)

Applicant:

VOLKSWAGENWERK AG (DE)

Classification:

- international:

B01D53/94; F01N3/08; F02D41/02; F01N7/02; F02B3/06; F02D41/38; **B01D53/94**; **F01N3/08**;

F02D41/02; F01N7/00; F02B3/00; F02D41/38; (IPC1-7):

F01N3/18; B01D53/94; F01N3/36; F02D41/14

- european:

B01D53/94K2D2; F01N3/08B10B; F02D41/02C4B;

F02D41/02C4D1A

Application number: DE19971031623 19970723 Priority number(s): DE19971031623 19970723

Report a data error here

Also published as:

EP0893154 (A2)

EP0893154 (A3)

EP0893154 (B1)

Abstract not available for DE19731623 Abstract of correspondent: **EP0893154**

Process for desulphurising an exhaust gas purifier (5) of a diesel engine (1) containing a NOx storage (7) comprises: (a) feeding exhaust gas-increasing measures to an oxidation catalyst (6); (b) producing an almost oxygen-free exhaust gas stream containing 1-10% CO after reaching the lowest desulphurisation temperature necessary for desulphurisation; and (c) returning to normal engine operating conditions after running the necessary regeneration time of the NOx storage (7). An apparatus for use with the above process is also claimed.

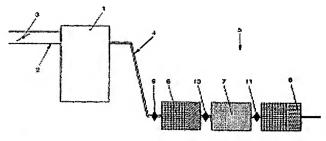


FIG. 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

① Offenlegungsschrift② DE 197 31 623 A 1

② Aktenzeichen: 197 31 623.9
 ② Anmeldetag: 23. 7.97
 ③ Offenlegungstag: 28. 1.99

⑤ Int. Cl.⁶: **F 01 N 3/18**

F 01 N 3/36 F 02 D 41/14 B 01 D 53/94

(71) Anmelder:

Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

② Erfinder:

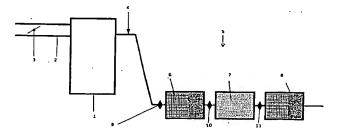
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE; König, Axel, Dr., 38448 Wolfsburg, DE

(5) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 196 26 837 A1
DE 195 22 165 A1
US 55 99 758
US 55 75 983
US 54 23 181

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Verfahren und Vorrichtung zur De-Sulfatierung von NOx-Speichern bei DI-Dieselmotoren
- Bei einem Verfahren zur De-Sulfatierung bei DI-Dieselmotoren wird die notwendige Mindest-De-Sulfatierungstemperatur durch die Oxidation des Kraftstoffes auf der
 katalytisch wirksamen Oberfläche eines einem NOx-Speicher vorgeschalteten Oxidationskatalysators erreicht.
 Nach Erreichen der notwendigen De-Sulfatierungstemperatur wird die De-Sulfatierung der Katalysatoren der Abgasanlage durch das Bereitstellen eines nahezu sauerstofffreien Abgasstromes mit 1% bis 10% CO durchgeführt



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur De-Sulfatierung von NOx-Speichern bzw. Speicherkatalysatoren bei DI-Dieselmotoren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

NOx-Speicher bzw. Speicherkatalysatoren, die zur Speicherung von NOx bei Brennkraftmaschinen im Magerbetrieb dienen, werden während des Betriebs durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel und dessen Einlagerung als 10 Sulfat in dem NOx-Speicherkatalysator vergiftet, so daß die Sulfateinlagerung die NOx-Einlagerung blockiert. Es ist daher in periodischen Abständen eine Entschwefelung bzw. eine De-Sulfatierung des NOx-Speichers durchzuführen. Eine derartige Schwefelvergiftung des NOx-Speichers ist 15 überwiegend oder vollständig reversibel, sofern in reduzierender Umgebung eine De-Sulfatierungs-Mindesttemperatur überschritten wird die größer als 600°C ist. Zur Reduzierung des NOx-Speichers wird dagegen nur eine Temperatur von größer als 200°C benötigt.

Die vollständige De-Sulfatierung eines vollkommenen mit Sulfat vergifteten NOx-Speichers mit CO als Reduktionsmittel ist bei Mager-Ottomotoren und DI-Ottomotoren für einen Betrieb mit $\lambda < 1$ und einer De-Sulfatierungstemperatur von (typisch) $\geq 700^{\circ}$ C möglich, wobei die Mindest- 25 De-Sulfatierungstemperatur je nach Speichermaterial 500-750°C betragen kann. Da bei Mager-Ottomotoren und DI-Ottomotoren ein Betrieb mit ≤ 1 auch über längere Zeiträume möglich ist, kann im allgemeinen eine Einstellung der Randbedingungen zur De-Sulfatierung problemlos reali- 30 siert werden.

Demgegenüber ist bei Dieselmotoren, insbesondere bei DI-Dieselmotoren, ein unterstöchiometrischer Motorbetrieb allenfalls im unteren und mittleren Teillastbereich möglich. Die Abgastemperaturen liegen in den Typprüf-Fahrzyklen und dem Realverkehr im allgemeinen unter 500°C und überschreiten höchstens bei Vollast die 700°C-Marke. Ein Regenerationsverfahren mittels eines längerfristigen Betriebes mit $\lambda \leq 1$ wie bei Ottomotoren ist daher bei Dieselmotoren schwer zu realisieren.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur De-Sulfatierung von NOx-Speichern bei DI-Dieselmotoren, durch das während des Fahrbetriebs eine sichere De-Sulfatierung möglich ist, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 9 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur DeSulfatierung einer Abgasreinigungsanlage eines Dieselmotors, enthaltend einen NOx-Speicher mit vorgeschaltetem
Oxidationskatalysator, wobei das Verfahren die folgenden
Schritte aufweist: (a) Einleiten abgastemperatursteigernder
Maßnahmen am Oxidationskatalysator beim Erkennen der
Notwendigkeit einer De-Sulfatierung und dem Vorliegen einer Mindestabgastemperatur, (b) Erzeugen eines nahezu
sauerstoffreien Abgasstroms mit einem Gehalt von 5 bis
10% CO nach dem Erreichen der zur De-Sulfatierung notwendigen Mindest-De-Sulfatisierungstemperatur am NOxSpeicher, und (c) Rückkehr zu normalen Motorbetriebsbedingungen nach dem Ablauf der notwendigen Regenerationszeit des NOx-Speichers.

Vorzugsweise kann die temperatursteigernde Maßnahme durch Androsselung des Dieselmotors unter Beibehaltung eines Betriebs mit $\lambda > 1$ erzeugt werden.

Weiterhin kann die temperatursteigernde Maßnahme durch Verschieben des Spritzbeginns der Einspritzung in Richtung "spät" erreicht werden.

2

Unterstützend kann durch Variation der EGR-Rate, eine Abgasmassenstrom-Absenkung sowie durch eine Verbrennungsverschleppung die Abgas-Temperaturanhebung begünstigt werden.

Bei Dieselmotoren mit VE-Pumpen und PD-Elementen kann zusätzlich eine Kraftstoffeindüsung in das Abgas stromaufwärts des Oxidationskatalysators durchgeführt werden. Ferner kann bei Common-Rail-Dieselmotoren eine Nacheinspritzung als zusätzliche temperatursteigernde Maßnahme durchgeführt werden. Beide Maßnahmen dienen zur Erzeugung des notwendigen Reduktionsmittel-Gehalts des Abgases in dem Oxidationskatalysator. Weiterhin kann das Erzeugen des sauerstoffreien Abgases im Schritt (b) durch Drosselung des Dieselmotors auf einem Betrieb mit λ < 1 erzielt werden.

Der Oxidationskatalysator kann Steam-Reforming-Komponenten aufweisen, so daß der CO-Gehalt des sauerstoffreien Abgases durch zusätzliche Kraftstoffeinbringung vor dem Oxidationskatalysator gesteigert wird.

Vorzugsweise durchläuft das Abgas nach dem Verlassen des NOx-Speichers erneut eine Oxidationsstufe, um die bei der Regeneration freigesetzten Nebenprodukte, wie z. B. H₂S, in weniger geruchsintensive Emissionen umzusetzen.

Weiterhin betrifft die Vorrichtung einen Dieselmotor mit einer Drossel im Ansaugbereich und eine Abgasanlage bestehend aus einem Oxidationskatalysator und einem nachfolgenden NOx-Speicher. Dabei kann bei PD- und VE-Motoren vor dem Oxidationskatalysator eine Kraftstoffeindüsung vorgesehen sein. Weiterhin kann der Oxidationskatalysator mit einer Schwefelfalle und/oder einem Steam-Reformer ausgerüstet sein.

Vorzugsweise ist stromabwärts des NOx-Speichers ein Oxidationskatalysator angeordnet, wobei der nachfolgende Oxidationskatalysator einen O₂-speichernden Waschcoat aufweisen kann. Es ist auch möglich, den NOx-Speicher als Katalysator auszulegen.

Vorzugsweise ist jeweils vor dem ersten Oxidationskatalysator und zwischen dem ersten Oxidationskatalysator und dem NOx-Speicher oder zwischen dem NOx-Speicher und dem stromabwärtigen Oxidationskatalysator ein Temperaturfühler zur Messung der Abgastemperatur angeordnet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung erklärt, wobei Fig. 1 ein Schema einer Abgasanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren zeigt.

Die Fig. 1 zeigt schematisch einen DI-Dieselmotor 1 mit vorgeschaltetem Saugrohr 2 und darin eingebauter Drossel 3. Das Abgas des Dieselmotors 1 gelangt über eine Abgasleitung 4 in eine Abgasreinigungsanlage 5 bestehend aus einem ersten Katalysator 6, der als Oxidationskatalysator ausgelegt ist, einem zweiten Katalysator 7, der als NOx-Speicher ausgelegt ist, und einem dritten Katalysator 8, der ebenfalls als Oxidationskatalysator ausgelegt ist. Temperaturfühler 9, 10, 11 sind vor jedem der Katalysatoren angeordnet, wobei die Anordnung der Temperaturfühler 10 und 11 alternativ sein kann. Der erste Katalysator 6 kann optional mit einer Schwefelfalle oder optional mit einem Steam-Reformer versehen sein, was in der Fig. 1 durch unterschiedliche Schraffierung des ersten Katalysators 6 angedeutet ist. Ferner kann der dritte Katalysator 8 optional mit einer O2speichernden Waschcoat versehen sein, wobei das O2-speichernde Waschcoat zwingend ist, falls der zweite Katalysator 7 nur ein NOx-Speicher ist, während das O2-speichernde Waschcoat optional ist, falls der zweite Katalysator 7 ein NOx-Speicherkatalysator ist, was in der Fig. 1 durch die unterschiedliche Schraffierung des hinteren Teils des dritten Katalysators 8 angedeutet ist.

Der dem Motor 1 mit Ansaugluftdrossel 3 nachgeschaltete erste Katalysator 6, der als Oxidationskatalysator ausge3

legt ist, kann auch auf einer HC-Wasserdampf-Reformierung zur CO-Bildung hin optimiert werden, beispielsweise durch Zugabe von Rh zur üblicherweise verwendeten Pt-Beschichtung. Zusätzlich kann auf demselben Träger des ersten Katalysators 6 eine Schwefelfalle (nicht dargestellt) auf einem hinteren Teilbereich oder auf dem gesamten Träger aufgebracht werden.

Der stromabwärts liegende zweite Katalysator 7 ist als NOx-Speicher ausgelegt, der bei Fehlen einer Schwefelfalle auf dem ersten Katalysator 6 auch noch sulfatspeichernde 10 Funktionen übernimmt. Der zweite Katalysator 7 kann durch Zugabe einer Edelmetallkomponente (nicht dargestellt) auch als Speicherkatalysator arbeiten.

Falls der zweite Katalysator 7 ausschließlich als Speicher arbeitet, ist am Ende der Katalysatorkette ein dritter Kataly- 15 und unten abweichen, sator 8 erforderlich, der ausschließlich als Oxidationskatalysator arbeitet. Im hinteren Abschnitt dieses dritten Katalysators 8 kann ein sauerstoffspeichernder Waschcoat (nicht dargestellt) vorgesehen werden. Falls der zweite Katalysator 7 mit Edelmetallkomponenten belegt ist, ist der dritte Kataly- 20 sator 8 nicht unbedingt erforderlich. Wegen der nachfolgend beschriebenen Nebenproduktbildung bei der De-Sulfatierung ist ein Oxidationskatalysator 8 als dritter Katalysator mit teilweise oder vollständig sauerstoffspeicherndem Waschcoat jedoch sinnvoll.

Im folgenden wird nun anhand der Fig. 1 das Verfahren zur De-Sulfatierung des NOx-Speichers 7 bzw. -Speicherkatalysators 7 beschrieben. Um die zur De-Sulfatierung erforderliche Temperatur erreichen zu können, werden bei Vorliegen einer Mindest-Abgastemperatur von ca. 200°C am er- 30 12 Kraftstoffeindüsung sten Katalysator 6 abgastemperatursteigernde Maßnahmen eingeleitet. Dies kann durch Androsselung des Dieselmotors 1, wobei zunächst ein Betrieb mit $\lambda > 1$ beibehalten wird, und durch Verschieben des Spritzbeginns unter Beachtung der Partikelemissionen in Richtung "spät" geschehen. Bei 35 Motoren 1 mit VE-Pumpen oder PD-Elementen (Pumpe – Düse) kann zusätzlich eine Kraftstoffeindüsung 12 in das Abgas stromaufwärts des ersten Katalysators 6 vorgenommen werden. Mit zunehmender Annäherung an $\lambda = 1$ steigt der Schadstoffanteil im Abgas stark an, so daß auf eine zu- 40 sätzliche Kraftstoffeindüsung dann verzichtet werden kann. So steigt beim Androsseln von $\lambda = 1,1$ auf $\lambda = 1,01$ die chemisch gebundene Energie im Abgas von ca. 0,5 kW auf 5 kW an. Bei Common-Rail-Motoren kann durch Nacheinspritzung ebenfalls verdampfter, aber nicht verbrannter 45 Kraftstoff vor dem ersten Katalysator 6 erzeugt werden. Die Oxidation des Kraftstoffes auf der katalytisch wirksamen Oberfläche des ersten Katalysators 6 bewirkt eine Temperatursteigerung auf ein Niveau oberhalb der Mindest-De-Sulfatierungstemperatur von beispielsweise 700°C. Um eine 50 vollständige Durchwärmung der schwefelvergifteten Katalysatoren 6, 7, 8 sicherzustellen, wird die eigentliche De-Sulfatierung erst dann eingeleitet, wenn der entsprechende Temperaturfühler 10, 11 ebenfalls eine Temperatur oberhalb der Mindest-De-Sulfatierungstemperatur anzeigt. Dabei ist 55 im Falle, in dem auf dem ersten Katalysator 6 eine Schwefelfalle realisiert ist, der hinter dem ersten Katalysator 6 angeordnete Temperaturfühler 10 für das Verfahren wesentlich, während in dem Falle, in dem auf dem ersten Katalysator 6 keine Schwefelfalle angeordnet ist, der hinter dem 60 zweiten Katalysator 7 angeordnete Temperaturfühler 11 für das Verfahren wesentlich ist.

Zur De-Sulfatierung durch Ansetten des Abgases wird der DI-Dieselmotor 1 in bekannter Weise auf einen $\lambda < 1$ Betrieb gedrosselt, so daß ein nahezu sauerstoffreier Abgas- 65 strom mit 1 bis 10% CO entsteht. Bei dem Vorhandensein von Steam-Reforming-Komponenten auf dem ersten Katalysator 6 kann alternativ die zusätzliche Kraftstoffeinbrin-

gung in die Abgasanlage 5 so erhöht werden, daß über den Steam-Reformer des ersten Katalysators 6 die benötigte CO-Menge erzeugt wird. Die aus der Schwefelfalle und/ oder dem NOx-Speicher 7 freigesetzten Sulfate und Nebenprodukte (z. B. H₂S) strömen durch den NOx-Speicher 7, in dem sie aber weder oxidiert noch eingelagert werden können, da beide Prozesse im fetten Abgasstrom nicht ablaufen können. Erst in der sauerstoffspeichernden Zone des nachgeschalteten dritten Katalysators 8 können die Nebenprodukte zu weniger geruchsintensiven Emissionen umgesetzt werden. Für die gesamte De-Sulfatierung ist mit Aufheizzeiten von ca. 30 s und Regenerationszeiten von 15-30 s bei 700°C zu rechnen. Je nach Speichermaterial und Abmessungen der Katalysatoren 6, 7, 8 können die Werte nach oben

Bezugszeichenliste

- 1 DI-Dieselmotor
- 2 Saugrohr
 - 3 Drossel
 - 4 Abgasleitung
 - 5 Abgasreinigungsanlage
- 6 Oxidationskatalysator
- 7 NOx-Speicher
- 8 Oxidationskatalysator
- 9 Temperaturfühler
- 10 Temperaturfühler
- 11 Temperaturfühler

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur De-Sulfatierung einer Abgasreinigungsanlage (5) eines Dieselmotors (1) enthaltend einen NOx-Speicher (7) mit vorgeschaltetem Oxidationskatalysator (6), wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:
 - (a) Einleiten abgastemperatursteigernder Maßnahmen am Oxidationskatalysator (6) beim Vorliegen der Notwendigkeit einer De-Sulfatierung und dem Vorliegen einer Mindestabgastempera-
 - (b) Erzeugen eines nahezu sauerstoffreien Abgasstroms mit einem Gehalt von 1 bis 10% CO nach Erreichen der zur De-Sulfatierung notwendigen Mindest-De-Sulfatisierungstemperatur am NOx-Speicher (7), und
 - (c) Rückkehr zu normalen Motorbetriebsbedingungen nach dem Ablauf der notwendigen Regenerationszeit des NOx-Speichers (7).
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die temperatursteigernde Maßnahme durch Androsselung des Dieselmotors (1) unter Beibehaltung eines Betriebs mit $\lambda > 1$ erzeugt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die temperatursteigernde Maßnahme durch Androsselung des Dieselmotors (1) auf $\lambda = 1,01-1,05$ erzeugt wird, wobei neben der thermischen auch eine katalytische Aufheizung erzielt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die temperatursteigernde Maßnahme durch Verschieben des Spritzbeginns in Richtung "spät" erreicht wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Dieselmotoren (1) mit VE-Pumpen und PD-Elementen zusätzlich eine Kraftstoffeindüsung (12) in das Abgas stromaufwärts des er-

6

sten Oxidationskatalysators (6) durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Common-Rail-Dieselmotoren (1) eine Nacheinspritzung als weitere temperatursteigernde Maßnahme vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Erzeugen des sauerstoffreien Abgases im Schritt (b) durch Drosselung des Dieselmotors (1) auf einem Betrieb mit $\lambda < 1$ erzielt wird.

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Oxidationskatalysator (6) Steam-Reforming-Komponenten aufweist, so daß der CO-Gehalt des sauerstoffreien Abgases durch zusätzliche Kraftstoffeinbringung vor dem ersten Oxidationskatalysator (6) erzeugt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas nach dem Verlassen des NOx-Speichers (7) erneut eine zweite Oxidationsstufe (8) durchläuft.
- 10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Vorrichtung einen Dieselmotor (1) mit einer Drossel (3) im Saugrohr (2) und eine Abgasanlage (5), enthaltend einen Oxidationskatalysator (6) und einem nachfolgenden NOx-Speicher (7), aufweist.
- 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei PD- oder VE-Motoren (1) vor dem Oxidationskatalysator (6) eine Kraftstoffeindüsung (12) vorgesehen ist.
- 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator (6) mit einer Schwefelfalle und/oder einem Steam-Reformer ausgerüstet ist.
- 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, 35 dadurch gekennzeichnet, daß stromabwärts des NOx-Speichers (7) ein weiterer Oxidationskatalysator (8) angeordnet ist.
- 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Oxidationskatalysator (8) 40 eine O₂-speichernde Waschcoat aufweist.
- 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher (7) als Katalysator ausgelegt ist.
- 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, 45 dadurch gekennzeichnet, daß vor dem ersten Katalysator (6) ein Temperaturfühler (9) und zwischen dem ersten Oxidationskatalysator (6) und dem NOx-Speicher (7) und/oder zwischen dem NOx-Speicher (7) und dem stromabwärtigen Oxidationskatalysator (8) jeweils ein 50 Temperaturfühler (10, 11) angeordnet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: Int. Cl.⁶; Offenlegungstag: DE 197 31 623 A1 F 01 N 3/18 28. Januar 1999

